

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151262

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) IntCl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/49

H 0 1 L 41/187

C 0 4 B 35/ 49

T

H 0 1 L 41/ 18

1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平6-319318

(22) 出願日

平成6年(1994)11月28日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 長谷 喜代司

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 白露 幸祐

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 伴野 国三郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 西澤 均

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【目的】 圧電定数及び電気機械結合係数が大きく、かつ機械的強度に優れた圧電磁器組成物を提供する。

【構成】  $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbTiO}_3$  よりなる三成分系の圧電磁器組成物の配合比  $x$ ,  $y$ ,  $z$  を、三成分組成図の以下の点；

A: ( $x=0.75$ ,  $y=0.01$ ,  $z=0.24$ )

B: ( $x=0.55$ ,  $y=0.01$ ,  $z=0.44$ )

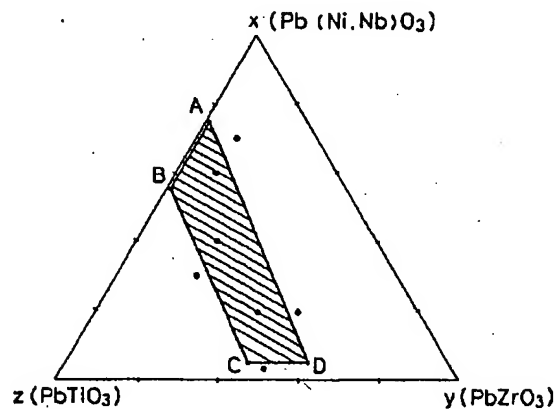
C: ( $x=0.05$ ,  $y=0.45$ ,  $z=0.50$ )

D: ( $x=0.05$ ,  $y=0.60$ ,  $z=0.35$ )

を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域とし、かつ  $w$  を

$0.8 < w < 1$

の範囲にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbTiO}_3$  よりなる三成分系の圧電磁器組成物であって、

配合比  $x, y, z$  が、三成分組成図の以下の点：

A：( $x=0.75, y=0.01, z=0.24$ )

B：( $x=0.55, y=0.01, z=0.44$ )

C：( $x=0.05, y=0.45, z=0.50$ )

D：( $x=0.05, y=0.60, z=0.35$ )

を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域にあり、かつ  $w$  が

$0.8 < w < 1$

の範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 Pb原子の15モル%までをCa, Sr及びBaからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換したことを特徴とする請求項1記載の圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、プザー、圧電アクチュエータ素子などに用いられる圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な圧電磁器である  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  に  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$  を固溶させた  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  系圧電磁器 (PNN-PZ-PT) は、圧電定数や電気機械結合係数が大きく、プザーや圧電アクチュエータ素子などに広く用いられている (特公昭45-37907)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このPNN-PZ-PT系圧電磁器は、機械的強度が必ずしも十分ではなく、プザーなどの素子に加工する際に、割れや欠けなどの不良を発生しやすいという問題点がある。

【0004】この発明は、上記問題点を解決するものであり、圧電定数及び電気機械結合係数が大きく、かつ機械的強度に優れた圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明の圧電磁器組成物は、 $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbTiO}_3$  よりなる三成分系の圧電磁器組成物であって、配合比  $x, y, z$  が、図1の三成分組成図の以下の点：

A：( $x=0.75, y=0.01, z=0.24$ )

B：( $x=0.55, y=0.01, z=0.44$ )

C：( $x=0.05, y=0.45, z=0.50$ )

D：( $x=0.05, y=0.60, z=0.35$ )

を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域にあり、

かつ  $w$  が

$0.8 < w < 1$

の範囲にあることを特徴とする。

【0006】すなわち、この発明の圧電磁器組成物は、PNN-PZ-PT系圧電磁器組成物のNiとNbの組成比を化学量論比である1/2よりも小さくすることを特徴としている。

【0007】また、Pb原子の15モル%までをCa, Sr及びBaからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換したことを特徴とする。

【0008】

【作用】NiとNbの比率を  $\text{Ni}/\text{Nb} < 1/2$  と化学量論比より小さくすることにより、磁器を構成する粒子の径が小さくなり、機械的強度が向上する。

【0009】そのため、圧電定数及び電気機械結合係数に悪影響を及ぼすことなく、機械的強度を向上させることができるようになる。

【0010】

【実施例】以下に、この発明の実施例を示して、その特徴とするところをさらに具体的に説明する。

【0011】まず、圧電磁器組成物の構成材料である  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  などを所定量秤取し、これに水を加えボールミルを用いて湿式混合した。

【0012】それから、湿式混合により得られた混合物を乾燥し、700～900℃で2時間仮焼した後、仮焼材料をボールミルを用いて湿式粉碎することにより調整粉末を得た。

【0013】そして、この調整粉末に水、ポリビニルアルコールなどの粘結材を添加し、プレス成形を行った後、1100～1300℃の温度で2時間保持して焼成を行い、所定の組成の圧電磁器を得た。

【0014】次に、この圧電磁器を加工して、3点曲げ強度試験用及び電気特性測定用の試料を作製した。なお、3点曲げ強度試験用としては、圧電磁器を30mm×5mm×0.3mmの短冊状に加工してこれを試料とした。また、電気特性測定用としては、圧電磁器を加工、研磨して直径10mm、厚さ1mmの円板状とし、両端面に銀電極を焼付けした後、80℃の絶縁オイル中で30分間、2～3kV/mmの電界で分極処理を行ってこれを試料とした。

【0015】なお、比較のため、上記実施例と同様にしてこの発明の範囲外の圧電磁器を製造し、これから比較例の試料を作製した。

【0016】上記の実施例及び比較例の試料について、3点曲げ強度試験及び径方向の振動の電気機械結合係数の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

試料 No.	x	y	z	w	A	a	3点曲 げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	電気機械結 合係数Kp (%)
*1	0.70	0.10	0.20	0.95	Sr	0.02	1150	18.4
2	0.60	0.10	0.30	0.95	Sr	0.02	1140	45.3
3	0.40	0.20	0.40	0.95	Sr	0.02	1070	65.8
*4	0.30	0.20	0.50	0.95	Sr	0.02	1070	17.8
5	0.20	0.40	0.40	0.95	Sr	0.02	1050	62.3
*6	0.20	0.50	0.30	0.95	Sr	0.02	1040	23.4
*7	0.03	0.50	0.47	0.95	Sr	0.02	890	56.7
*8	0.40	0.20	0.40	1.00	Sr	0.02	900	70.1
9	0.40	0.20	0.40	0.85	Sr	0.02	1170	55.2
*10	0.40	0.20	0.40	0.80	Sr	0.02	1240	32.4
*11	0.03	0.50	0.47	0.85	Sr	0.02	910	51.2
12	0.20	0.40	0.40	0.95	—	—	1060	57.8
13	0.20	0.40	0.40	0.95	Sr Ba Ca	0.04 0.04 0.04	1070	48.1
*14	0.20	0.40	0.40	0.95	Sr	0.20	1060	29.7

【0018】なお、表1において、w、x、y、zはそれぞれ、下記の式 $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-y}\text{PbZrO}_{3-z}\text{PbTiO}_3$ におけるモル比を示しており、また、A、aはそれぞれPbと置換した元素の種類(Sr、Ba、Ca)とその割合(モル比)を示している。

【0019】なお、表1において試料番号に\*印を付したものは、この発明の範囲外の圧電磁器(比較例)である。

【0020】表1に示すように、 $w \geq 1$ の圧電磁器(試料No.8)は、3点曲げ強度が低く、 $w \leq 0.8$ (試料No.10)のものは、電気機械結合係数Kpが小さくなることわかった。

【0021】また、Pb原子の、Ca、Sr、Baの少なくとも一種による置換量が0.15(15%)を超える(試料No.14)と電気機械結合係数Kpが低下することわかった。

【0022】さらに、PNN-PZ-PTの組成比が図1の三成分組成図に示す範囲外の場合(試料No.1、4、6、7、11)には、電気機械結合係数Kpが大き

く低下することがわかった。

【0023】また、特にPNNの組成比xが0.05未満の場合(試料No.7、11)、wの値を $w < 1$ とすることによる機械的強度の改善効果が不十分であることがわかった。

【0024】なお、この発明は、上記実施例に限定されるものではなく、配合比x、y、zの値やwの値、あるいは、Ca、Sr及びBaの少なくとも一種によるPb元素の置換量などに関し、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0025】

【発明の効果】上述のように、この発明の圧電磁器組成物は、圧電定数及び電気機械結合係数が大きく、かつ機械的強度に優れているため、加工時の割れや欠けによる不良の発生を抑制して、プザーや圧電アクチュエータなどの素子として要求される特性を備えた圧電素子を歩留りよく製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の圧電磁器組成物におけるPNN-PZ-PTの組成範囲を示す三成分組成図である。

(4)

特開平8-151262

【図1】

